

29.05.99

JP 99/02847

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 16 JUL 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 1月 7日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第001845号

出願人
Applicant(s):

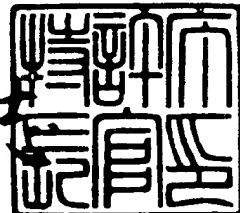
ダイセル化学工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月 18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

佐佐山 建



出証番号 出証特平11-3043097

【書類名】 特許願
【整理番号】 984135
【提出日】 平成11年 1月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C05G 5/00
C08G 63/08
C08J 7/00
【発明の名称】 分解性被膜からなる粒状農業園芸用組成物
【請求項の数】 4
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県松戸市新松戸南1-323
【氏名】 村上 賢
【特許出願人】
【識別番号】 000002901
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
【代表者】 児島 章郎
【代理人】
【識別番号】 100090491
【郵便番号】 101
【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル
【弁理士】
【氏名又は名称】 三浦 良和
【電話番号】 03-5820-5771
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 026033
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

特平11-001845

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402017

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 分解性被膜からなる粒状農業園芸用組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリラクトン(A)、並びに、石油樹脂及び／又はロジン類からなる成分(B)との混合物を粒状肥料の表面に被覆してなる粒状農業園芸用組成物。

【請求項2】 ポリラクトン(A)の混合重量比が20～70%であることを特徴とする請求項1記載の粒状農業園芸用組成物。

【請求項3】 ポリラクトン(A)が、数平均分子量500～20万のポリカプロラクトンであることを特徴とする請求項1又は2に記載の粒状農業園芸用組成物。

【請求項4】 被覆後の被膜の透湿度が $1,000\text{ g/m}^2\cdot\text{日}\cdot1\text{気圧}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の粒状農業園芸用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分解性被膜で被覆された粒状肥料に関する。更に詳しくは、生分解性のポリラクトンを必須成分とする分解性被膜で被覆された粒状肥料に関する。

本発明に用いられる粒状肥料の被膜は、土壤微生物により分解され、最終的に土壤中に残留しない。また該被膜中には、粒状肥料の溶出を調整するため、種々の助剤または薬剤を添加できる。

【0002】

【従来の技術】

従来、作物の生育に応じて肥効を発現させようとする目的で、種々の肥効調節型の肥料が開発されている。特に粒状肥料の表面を皮覆材で覆った粒状肥料は、数多く開示され、かつ市販されている。特公平7-505号公報にも記載されているように、例えば、米国特許第3295950号公報、特公昭40-28927号公報、特公昭44-28457号公報、英國特許第815829号公報、特

公昭37-15832号公報および特公昭42-13681号公報等で、種々の肥効調節型の肥料が提案されている。しかしながらこれらの肥効調節型の肥料は、いずれも肥料成分の溶出速度を調節することが困難であることが教示されている。

このため、水田や畑等に施肥する回数が何回にもなるという問題がある。

【0003】

これらに対し、特公昭60-21952号公報および特公昭60-3040号公報では、ポリオレフィンを主成分とした被膜材が用いられ、粒状肥料の表面を被覆する際、粒状肥料に被膜材料の溶液を噴霧すると同時に、熱風流で乾燥することによる被膜形成方法が開示されている。この技術の特徴として、粒状肥料の溶出速度を調節することが可能なことが教示されており、かつ粒状肥料の表面に被膜を形成する上記の方法は広く実用に供されている。

更に、特公昭60-3040号公報および特開昭55-1672号公報等では、タルク等の無機粉体やイオウをポリオレフィン系樹脂等の被膜中に分散させることにより、溶出コントロール機能を維持し、併せて溶出後の残留被膜の崩壊や分解が促進されることが示されている。

しかしながらポリオレフィン系樹脂等を使用した場合には、相当期間被膜が残存し、水田では浮いて残るという問題がある。

【0004】

従来から提案されているこれらの粒状肥料では、被膜は、崩壊・分解を起こさず、又崩壊しても分解しないで土壤中に残留し、作物の生育、土壤環境や田畠周辺の用水・河川等に公害を引き起こす等の危険がある。この様な理由から、被膜が分解性を有し、肥効期間が調節可能な粒状肥料が強く望まれている。

この様な分解性被膜において、分解性とは、光や酸素、微生物等により分解することを意味し、特に従来の被覆された粒状肥料においては、肥料成分の溶出速度を調節することは困難であり、肥効期間が天候・土壤等の環境に影響を受け易い等の欠点が有った。また肥料成分溶出後の被膜が、分解されず長期にわたり土壤中に残留することが指摘されている。

【0005】

また、生分解性樹脂の応用も数多く試みられ、例えば特開平7-33576号公報にはポリカプロラクトン、ポリ乳酸、あるいは、脂肪族ポリエステル化合物とセルロース誘導体、低分子量のポリエチレン、パラフィン等との組合せが記載されている。しかしながら、この場合に、溶解に使用する溶剤の沸点が高いため、被覆後にポリカプロラクトンの融点以上の乾燥温度を必要とし、結果的に被覆肥料粒がプロッキングするという問題がある。また、ポリ乳酸や脂肪族ポリエステルは溶剤に対する溶解度が小さい為、実用上困難を伴う等、未だ十分満足なものは見当たらない。また、前記特公平7-505号公報にも、同様にポリカプロラクトンにより被覆された粒状肥料が開示されている。

しかしながら、従来の生分解性樹脂は透湿性が高く、粒状肥料保管中においてプロッキングを起こしたりする問題があり、被覆粒状肥料として充分よいものが見当たらない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、生分解性で、透湿性が低く、粒状肥料使用後の被覆による残存樹脂が水田で浮いたりしない被覆粒状肥料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、被膜が分解性を有し、肥効期間が調節可能な分解性被膜で被覆された粒状肥料を製造するために、被膜材の選定について鋭意検討を行った結果、生分解性の良好なポリラクトン（A）に石油樹脂やロジン等の成分（B）を混合して、粒状肥料の表面を被覆することにより、均一に被覆できて、上記問題点を解決しうることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち本発明の第1は、ポリラクトン（A）、並びに、石油樹脂及び／又はロジン類からなる成分（B）との混合物を粒状肥料の表面に被覆してなる粒状農業園芸用組成物である。

また本発明の第2は、ポリラクトン（A）の混合重量比が20～70%であることを特徴とする第1の粒状農業園芸用組成物である。

また本発明の第3は、ポリラクトン(A)が、数平均分子量500～20万のポリカプロラクトンであることを特徴とする第1又は第2の粒状農業園芸用組成物である。

また本発明の第4は、被覆後の被膜の透湿度が1,000g/m²・日・1気圧以下であることを特徴とする第1～3のいずれかの粒状農業園芸用組成物である。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の粒状農業園芸用組成物は、上記被膜材からなる溶液を、粒状肥料に噴霧すると同時に、その位置に高速熱風流を当てて、瞬時に乾燥しつつ被覆することにより得られ、被膜が分解性を有し、被膜の厚さや、組成比を調節することで肥効期間も調節可能な被覆粒状肥料である。

【0010】

(A) ポリラクトン

本発明に用いられるポリラクトン(A)は、ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン等のラクトンの1種以上を、水、モノアルコール、ジオール、トリオール等のポリオールを開始剤にして開環して単独重合、又は共重合して得られたものである。

開始剤のモノアルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等；ジオールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等、トリオールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

ポリラクトン(A)の数平均分子量としては、500～20万、好ましくは1000～2万である。分子量が500よりも低すぎると粘着性が現れ、20万よりも高すぎると溶剤への溶解性が悪く、溶解しても粘度が高くなり、加工(塗工)性が悪くなる。

また本発明に用いられるポリラクトン(A)の比重は、1.20～1.25程度である。このため、例えば比重0.97の石油樹脂と比重1.21のポリカプロラクトンを用い、ポリカプロラクトンの混合重量比が約20%以上では、被膜

は水洗することとなる。

【0011】

(B) 成分

本発明において使用される成分(B)は、石油樹脂、ロジン類、又はこれらの混合物である。成分(B)には、セラック、ゼイン類、アラビアガム等を添加することもできる。

石油樹脂は、石油の分解生成油のうち、炭素数5～11の留分を重合させて得られる樹脂である。本発明に用いられる石油樹脂の比重は、0.970～0.975程度である。

ロジン類としては、ロジン、硬化ロジン、エステルガムが挙げられる。本発明に用いられるロジンの比重d(25/25)は、1.07～1.08程度である。

ロジンエステルとしてはロジン又は主成分のアビエチン酸のメチルエステル、それらの水添物、ロジン又はアビエチン酸のエチレングリコールエステル、ロジン又はアビエチン酸のジエチレングリコールエステル、ロジン又はアビエチン酸のペンタエリスリトールエステル；エステルガムとしてはロジン又はアビエチン酸のグリセリンエステル等が挙げられる。

セラックは、昆虫分泌物であり、酸価80前後、軟化点80℃前後のものが挙げられる。

ゼインとしては、トウモロコシ等の植物から抽出された植物たんぱくが好ましい。

アラビアガムは、植物分泌物であり、無色ないし淡黄色の物が好ましい。

以上の(B)成分またはそれに添加できる成分として、天然系のもの、例えばエステルガムとゼインを組み合わせれば完全な生分解性を有するものになり、好ましい。

【0012】

ポリラクトン(A)の混合重量比は20～70%、好ましくは30～60%の範囲で用いられる。

ポリラクトン(A)の比率が20%より小さすぎると、生分解性や崩壊性が劣

るようになり、70%を超えると透湿度が高くなりすぎて好ましくない。

【0013】

第3成分

上記ポリラクトン(A)と成分(B)からなる被膜には、第3成分(成分(C))を添加することができる。

このような第3成分としては、溶出調整剤としての界面活性剤、不溶性フィラーとしてのタルク、炭酸カルシウム、金属酸化物等が挙げられる。これらの第3成分は、均一に分散することが必要である。不均一になれば、一部の微粒子が片寄って被膜材の連続相が損なわれ、被膜の効果が失われる。

添加量としては、被膜の全体に対し20重量%以下であることが、透湿度が上がりすぎない点で好ましい。

【0014】

第4成分

本発明では、さらに必要に応じて第4成分が用いられる。このような第4成分としては、例えば、光分解促進剤および生分解促進剤、溶出調整剤、フィラー、セルロース粉末等が挙げられ、これら成分を均一に分散して用いることができる。

【0015】

上記光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノンとその誘導体；アセトフェノン、 α , α -ジエトキシアセトフェノン等のアセトフェノンとその誘導体；キノン類；チオキサントン類；フタロシアニン等の光励起材、アナターゼ型酸化チタン、エチレン-一酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤等が例示される。これらの光分解促進剤は、1種または2種以上使用できる。光分解促進剤を用いると、セルロースエステルを光分解できる。そのため、光分解性とあいまって、生分解性を高めることができる。

【0016】

上記生分解促進剤としては、例えば、オキソ酸(例えば、グリコール酸、乳酸

、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸等の炭素数2～6程度のオキソ酸)、飽和ジカルボン酸(例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸等の炭素数2～6程度の低飽和ジカルボン酸等)等の有機酸;これらの有機酸と炭素数1～4程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸等の炭素数2～6程度の有機酸が含まれる。これらの生分解促進剤は1種または2種以上使用できる。

【0017】

また生分解促進剤としては、生分解酵素、例えば、リバーゼ、セルラーゼ、エステラーゼ等の加水分解酵素も含まれる。生分解酵素は、溶剤に懸濁、或いは、分散させて用いることができる。なお前記の光分解促進剤と生分解促進剤とは併用使用することができる。また、被覆された顆粒の凝集防止にセルロース粉末を混入することも可能である。

【0018】

上記第3成分及び第4成分は、ポリラクトン(A)及び成分(B)からなる分解性被膜に、通常は均一に混合されるが、必要に応じて、該分解性被膜の内側又は外側に、層状に被覆されてもよい。

【0019】

分解性被膜の厚みは0.5～5.0μm程度であり、水田用、畑作用、果樹園用、芝生用等、目的、緩効性の程度に応じて調節することができる。

上記範囲より薄すぎると、結果として透湿度が高くなり、肥効持続期間の調節という本発明の効果が出なくなる。一方、厚すぎると、崩壊・分解に時間がかかるばかりでなく、コストアップにもなる。

本発明の粒状農業園芸用組成物を使用した分解性被膜は、水よりも比重が大きいので、水田等に散布して利用しても、肥料等が溶解した後も分解により被覆が生分解して形状を止めなくなるまでの間でも水に浮くことがない。

【0020】

粒状農業園芸用組成物には、肥料の他に農薬等が添加されていてもよい。

肥料としては、窒素系、リン系、硫黄系など各種のものが挙げられる。農薬としては、除草剤、殺虫剤、殺菌剤等が挙げられる。

粒状品の大きさは、直径が0.1～10mm程度の造粒品、粉碎品等が挙げられる。

【0021】

本発明では、被膜材を炭化水素、塩素化炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテル類等の溶剤に溶解あるいは分散させて、高温に保持し、噴霧状で粒状肥料の表面に添加すると同時に、その位置に高速熱風流を当てて瞬時に乾燥しつつ、被覆することにより粒状肥料が得られる。

【0022】

本発明の粒状農業園芸用組成物を使用すると、被覆後の、被膜の透湿度が $1,000\text{ g/m}^2\cdot\text{日}\cdot1\text{気圧}$ （1気圧を1atmとも略す。）以下、好ましくは $500\text{ g/m}^2\cdot\text{日}\cdot1\text{気圧}$ 以下であり、保管中に吸湿して固化することが少ない。

【0023】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（1）装置並びに製造方法

図1は、本発明の粒状農業園芸用組成物を製造するのに好適な一例の装置を示す。噴流塔1は、塔径200mm、高さ180mm、空気噴出径は42mmで、肥料投入口2、排ガス噴出口3を有する。噴流用空気はブロワー10から送られ、オリフィス流量計9、熱交換器8を経て噴流塔に至る。流量は流量計9、温度は熱交換器8で管理され、排ガスは排ガス噴出口3から塔外に導かれる。

被覆処理に供する粒状肥料は、肥料投入口2から所定の熱風を通しながら投入し、噴流を形成させる。被膜処理は被覆粒子温度が所定の温度になってから、低置換度酢酸セルロース組成物含有被覆液を、液体ノズル4を通して噴霧状で噴流に向かって吹き付ける。被覆液調製は、液タンク11に所定量の被膜材と溶剤を入れ、溶剤の沸点近くで攪拌しながら行う。被覆液の供給は、ポンプ5によってノズル4に送られるが、この系は温度を保持するための充分な保温をしておく。所定の被覆液を供給したならば、ポンプ5を止めた後、ブロワー10を止める。

被覆された肥料は、抜出口7から取り出される。6はバルプである。

図1において、 T_1 、 T_2 、 T_3 は温度計、SLはスチームである。なお、実施例および比較例はこれも、下記の基本条件を保持して粒状肥料の被覆を行った。

【0024】

液体ノズル：開口0.8mmフルコン型

熱風量：4 m³/min

熱風温度：100°C

肥料の種類：5～7meshの磷硝安加里

肥料投入量：5 kg

被覆液濃度：固体分5重量%

被覆液供給量：0.5 kg/min

被覆時間：10分

被膜厚み：いずれも3 μm

被覆率（対肥料）：5.5重量%（ただし、界面活性剤分を含む）

溶剤：テトラヒドロフラン（表中ではTHFと略す）、トリクロロエチレン（表中ではトリクレンと略す）

ポリカプロラクトン：PCL-H7（ダイセル化学工業（株）製、数平均分子量70,000）

石油樹脂1：エスコレツツ5320HC（エリクソン化学（株）製、シクロペニタジエン系）

ロジン1：KE100（荒川化学（株）製ロジンエステル）

EVA；東ソー（株）製〔ウルトラセン（エチレン酢酸ビニル、酢酸ビニル含量32%）〕

【0025】

（2）被膜の組成および生分解テスト

前記の製造方法によって、表1に示す各種被膜組成の被覆磷硝安加里の製造を行った。その後、被覆された本例のサンプル50粒を一粒ずつ二面をカットし、水中に静置して内部の肥料分を除去した後、乾燥し微粉碎をして、JIS K6950（活性汚泥による好気的生分解度試験方法）により分解率を求めた。使用

した活性汚泥は姫路市下水処理場返送汚泥を利用した。

また、別途被膜を施した粒状肥料を、水田に放置して、視覚により被膜が残存しているかどうかを調べた。

(3) 被膜の透湿度

透湿度はモーコン法により、被膜厚み3 μ m、40°C、相対湿度(RH)90%で行った。

実施例1～4および比較例1の結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

表1

	被覆材組成 (重量%)			比重	28日後の被膜残存	透湿度 (g/m ² ・日・1atm)
	成分(A) (重量%)	成分(B) (重量%)	成分(C) (重量%)			
実施例1	PCL-H7 (50)	石油樹脂1 (50)	---		残存せず	40
実施例2	PCL-H7 (50)	ロジン1 (50)	---		残存せず	430
実施例3	PCL-H7 (45)	石油樹脂1 (45)	タルク (10)		残存せず	70
比較例1	PCL-H7 (100)	石油樹脂1 (-)	---		残存せず	1,880
比較例2	PCL-H7 (80)	石油樹脂1 (20)	---		残存せず	1,300
比較例3	EVA (100)	---	---		残存	300

【0027】

【発明の効果】

本発明の粒状肥料は、肥効持続期間の調節ができ、肥料分溶出後、被膜は、土壤微生物により崩壊、分解し、土壤中に残留しない。また、作物の栽培期間後の残留成分は被膜が崩壊、分解することによりなくなり、肥培管理が容易になる等の効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、本発明の製造に適した装置の一例を示す概略図である。

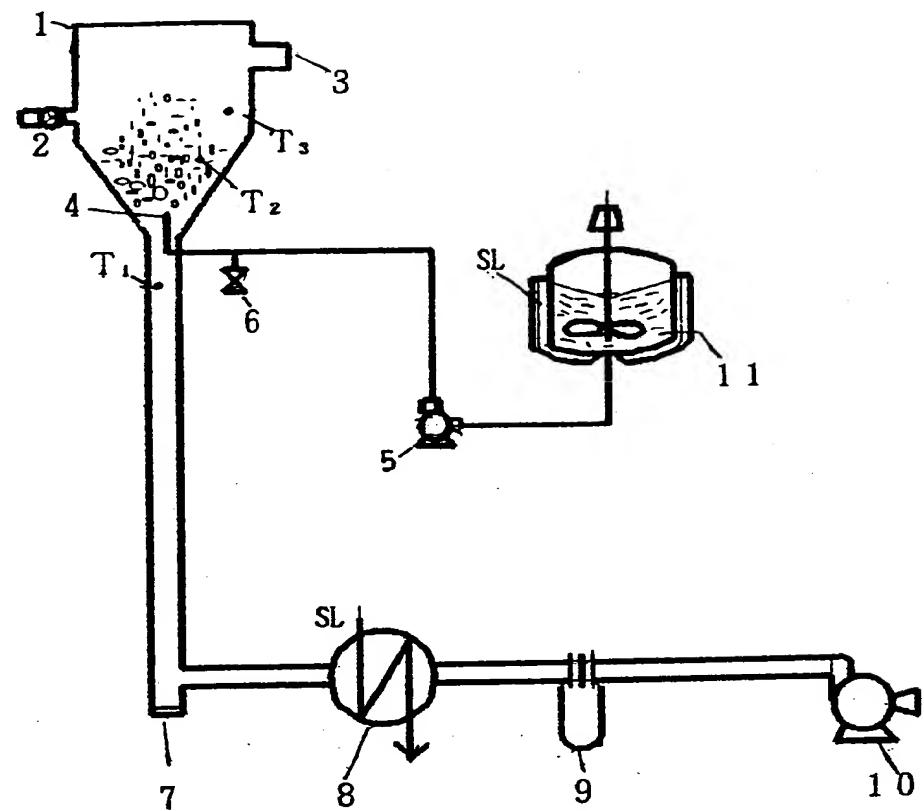
【符号の簡単な説明】

- 1 噴流塔、
- 2 肥料投入口、
- 3 排ガス噴出口、
- 4 流体ノズル、
- 5 ポンプ、
- 6 バルブ、
- 7 抜出口、
- 8 熱交換器、
- 9 オリフィス流量計、
- 10 ブロアー、
- 11 液タンク、

T_1 , T_2 , T_3 温度計、
S L スチーム

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生分解性で、透湿性が低く、粒状肥料使用後の被覆による残存樹脂が水田で浮いたりしない被覆粒状肥料を提供すること

【解決手段】 ポリラクトン（A）、並びに、石油樹脂及び／又はロジン類からなる成分（B）との混合物を粒状肥料の表面に被覆してなる粒状農業園芸用組成物。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名 ダイセル化学工業株式会社